

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-87727

⑮ Int.Cl.⁴

C 08 G 67/00

識別記号

厅内整理番号

8319-4J

⑯ 公開 昭和61年(1986)5月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

④発明の名称 パーフルオロポリエーテルの製造方法

⑪ 特願 昭59-209320

⑫ 出願 昭59(1984)10月5日

⑬ 発明者 小林 和夫 北茨城市磯原町磯原1890の10

⑭ 出願人 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑮ 代理人 弁理士 吉田 俊夫

明細書

記載のパ - フルオロポリエ - テルの製造方法。

1 発明の名称

パ - フルオロポリエ - テルの製造方法

2 特許請求の範囲

1. 短波長の紫外線を用いてテトラフルオロエチレンおよび酸素ガスからパ - フルオロポリエ - テルを製造する方法において、

(1) 水溶性有機浴媒またはそれと水との混合物あるいはハロゲン化炭化水素を反応系と紫外線光源との間に循環させ、かつ

(2) 反応系に入射する波長 330 nm 以下の短波長紫外線のエネルギーを E (ワット) 、浴媒量を V (モル) 、またテトラフルオロエチレンの供給量を F (モル/時間) としたとき、 $E/V \times E$ の値が 25×10^{-1} (モル/時間・ μ ・ワット) 以下となる操作条件下で操作する

ことを特徴とするパ - フルオロポリエ - テルの製造方法。

2. 酸素ガスとして分子状酸素の分圧が 25 容量 % 以上のガスが用いられる特許請求の範囲第1項

3. 水溶性有機浴媒がメタノールである特許請求の範囲第1項記載のパ - フルオロポリエ - テルの製造方法。

4. 短波長の紫外線を用いてテトラフルオロエチレンおよび酸素ガスからパ - フルオロポリエ - テルを製造する方法において、

(1) 酸素ガスとして不活性ガスで約 25 容量 % 以下の濃度に希釀された酸素ガスを用い、

(2) 水溶性有機浴媒またはそれと水との混合物あるいはハロゲン化炭化水素を反応系と紫外線光源との間に循環させ、

(3) 反応系に入射する波長 330 nm 以下の短波長紫外線のエネルギーを E (ワット) 、浴媒量を V (モル) 、またテトラフルオロエチレンの供給量を F (モル/時間) としたとき、 $E/V \times E$ の値が 25×10^{-1} (モル/時間・ μ ・ワット) 以下となる操作条件下で操作し、

(4) テトラフルオロエチレンの供給量を F (モル/時間) 、用いられる反応浴媒量を V (モル) としたとき、

$\frac{F}{V}$ の値が 0.005 ~ 5 (モル/ $\text{L}\cdot\text{時間}$) となる操作条件下で操作し、かつ

(5) 反応器に供給される不活性ガス希釈酸素ガスの供給量 ($\text{L}/\text{時間}$) とテトラフルオロエチレンの供給量 ($\text{L}/\text{時間}$)との容積比が 0.5 ~ 2.3 の混合ガスとして不活性反応溶媒中に供給することを特徴とするバーフルオロポリエーテルの製造方法。

5. 水溶性有機溶媒がメタノールである特許請求の範囲第4項記載のバーフルオロポリエーテルの製造方法。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、バーフルオロポリエーテルの製造方法に関する。更に詳しくは、短波長の紫外線を用いてテトラフルオロエチレンおよび酸素ガスからバーフルオロポリエーテルを製造する方法に関する。

[従来の技術]

200 ~ 330 nm の波長を有する紫外線を用いて、

そのため、供給されるテトラフルオロエチレンの供給量である F 値を大きくすることによつて $\frac{F}{V \times E}$ の値を大きくし、その結果として生成ポリエーテルの平均分子量を大きくすることができますが、この場合には酸素ガスとして単体の酸素ガスを用いてもあるいは空気を用いても、テトラフルオロエチレンの単独重合が競争反応として生ずるようになる。

[発明が解決しようとする問題点]

そこで、テトラフルオロエチレンの単独重合が殆んどみられない $\frac{F}{V \times E}$ の値が 25×10^{-1} (モル/ $\text{L}\cdot\text{時間}\cdot\text{ワット}$) 以下の領域で平均分子量の高いバーフルオロポリエーテルが得られるならば、それは非常に望ましいことであるといふことができる。

本発明者は、かかる課題の解決を目的として種々の検討を行なつた結果、紫外線照射時のフィルターとして特定の有機溶媒を用いることにより、上記目的が効果的に達成されることを見出した。

[問題点を解決するための手段] および [作用]

従つて、本発明はバーフルオロポリエーテルの

テトラフルオロエチレンおよび酸素ガスから $-CF_2$ $-CF_2O-$ および $-OF_2O-$ のくり返し単位を有するバーフルオロポリエーテルを製造する方法が、特公昭 55-50052 号公報に記載されている。

この方法では、目的とするバーフルオロポリエーテルを得るために、反応体供給原料中のテトラフルオロエチレンと酸素との比、反応温度、反応体供給個所での全圧などが細かく規定される他、テトラフルオロエチレンの供給量を F (モル/時間)、反応系を透過する紫外線量を E (ワット)、また反応器の容積を V (cc)とした場合、 $\frac{F}{V \times E}$ の値が $3 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$ (モル/ $\text{cc}\cdot\text{時間}\cdot\text{ワット}$) の範囲内になければならないと規定している。

ところで、ここで規定される $\frac{F}{V \times E}$ の下限値である 3×10^{-4} (モル/ $\text{cc}\cdot\text{時間}\cdot\text{ワット}$)、即ち 3×10^{-1} (モル/ $\text{L}\cdot\text{時間}\cdot\text{ワット}$) 以下、例えば 25×10^{-1} (モル/ $\text{L}\cdot\text{時間}\cdot\text{ワット}$) 以下でこの反応を行なうと、生成するポリエーテルの平均分子量は常に 15000 以下にしかならないことが、前記特許公報に記載されている。

製造方法に係り、この方法によるバーフルオロポリエーテルの製造は、

(1) 水溶性有機溶媒またはそれと水との混合物あるいはハロゲン化炭化水素を反応系と紫外線光源との間に循環させ、かつ

(2) 反応系に入射する波長 330 nm 以下の短波長紫外線のエネルギーを E (ワット)、溶媒量を V

(4) またテトラフルオロエチレンの供給量を F (モル/時間)としたとき、 $\frac{F}{V \times E}$ の値が 25×10^{-1} (モル/時間・L・ワット) 以下となる操作条件下で操作する

ことにより行われる。

この種の反応の遂行に際しては、例えば石英製 2 重管式のランプハウスを装着したガラス製反応器が用いられており、石英製 2 重管の内側には紫外線光源を、またその外側には一般に冷却目的の液体を循環させており、このような 2 重管をガラス製反応器内の反応溶媒中に浸漬させて反応を行なうと、照射される紫外線は上記循環液体層を透過して反応系に到達することになる。かかる循環

用液体としては、一般に蒸留水が用いられており、この場合には得られるポリエーテルの分子量をそれ程大きくすることはできない。

しかるに、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコールなどのアルコール、アセトニトリルなどのニトリル、アセトンなどのケトンなどまたはこれらと水との混合物（一般には濃度1%以上の水溶液、具体的には例えばメタノールでは25%以上の水溶液、アセトンでは2~5%の水溶液）、あるいはクロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素を、反応系と紫外線光源との間を循環させる液体として用いた場合には、前記 $\text{F}/\text{V} \times \text{E}$ の値が 25×10^{-1} （モル/秒・時間・ワット）以下であつても、生成ポリエーテルの平均分子量を著しく増大せしめることができるもの。

かかる効果がもたらされる原因について考察すると、有機溶媒から2次的なエネルギーの移動が起っているのか、あるいは280 nm以下の波長の紫外線を有效地に減光して、より高分子量でオイル

混合物あるいはハロゲン化炭化水素を循環液体として用いた場合には、 $\text{F}/\text{V} \times \text{E}$ の値が 25×10^{-1} （モル/秒・時間・ワット）以下に操作条件を設定しても、テトラフルオロエチレンの単独重合体を殆んど形成させることなく、目的とするバーフルオロポリエーテルをより高分子量で生成させるが、このような結果が得られるのは、用いられる酸素ガスの分子状酸素としての分圧が約25容積%以上の場合であり、この分圧が約25容積%以下の濃度に不活性ガスで希釈された酸素ガス、一般には空気を用いる場合には、更に次の2点の操作条件が満足されなければならない。

テトラフルオロエチレンの供給量を F （モル/時間）、用いられる反応溶媒量を V （l）としたとき、 F/V の値が5（モル/l・時間）以下となる操作条件下で操作される：—

この反応では、ジクロルジフルオロメタン、バーフルオロシクロブタン、バーフルオロジメチルシクロブタン、1,2-ジクロルヘキサフルオロブロパン、1,2-ジクロルテトラフルオロエタン、

状のポリエーテルの生成に寄与しているのではないかとも考えられる。

なお、各種の循環液体についての分光エネルギーの測定結果は、次の如くであつた。

D_W0 : メタノール

D_W200 : メタノール300 ml—水200 mlの混合物

| 波長(nm) | 蒸留水E ₀ | D _W 0 | 同 $\frac{E_0-E}{E}$ | D _W 200 | 同 $\frac{E_0-E}{E}$ |
|---------|-------------------|------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 200~240 | 18.7 | 12.7 | 32.1% | 12.0 | 34.8% |
| 240~280 | 90.7 | 62.7 | 30.9 | 51.9 | 42.8 |
| 280~330 | 140.1 | 113.5 | 19.0 | 105.7 | 24.6 |

従つて、メタノールまたはメタノール—水混合物の場合には、

波長200~240 nmの光量に対して約30~40%、好ましくは約35%

波長240~280 nmの光量に対して約30~40%、好ましくは約35%

波長280~330 nmの光量に対して約10~30%、好ましくは約20%

の光量を減光して用いることになる。

このようにして、特定の波長において特定の透過率を有する水溶性有機溶剤またはそれと水との

1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオロエタンなどのこの反応に不活性なハロゲン化炭化水素溶媒が用いられるが、これに対するテトラフルオロエチレンの供給量の比 F/V が0.005~5（モル/秒・時間）、好ましくは0.5~4.5（モル/l・時間）でないと、テトラフルオロエチレンの単独重合体が形成されるようになり、目的とするバーフルオロポリエーテルの十分な生成が不可能となる。

反応器に供給される不活性ガス希釈酸素ガスの供給量（l/時間）とテトラフルオロエチレンの供給量（l/時間）との容量比が0.5~2.3、好ましくは0.75~2.0の混合ガスとして不活性反応溶媒中に供給される：—

このような操作条件が満足されない場合にも、テトラフルオロエチレンの単独重合体が形成されるようになる。

なお、他の反応条件は酸素ガス中の分子状酸素の分圧とは無関係に、従来法にならつて採用され、例えば反応温度については約-80~+10℃の範囲が、また反応圧力については約0.5~10気圧の範

題が選択される。

[発明の効果]

本発明方法によれば、特定の透過率を有する水溶性有機溶媒またはそれと水との混合物あるいはハロゲン化炭化水素を紫外線照射時のフィルターとして用いることにより、更に酸素ガスとして空気などを用いた場合には特定の反応条件を付加することにより、テトラフルオロエチレンの単独重合体を形成させることなく、より高分子量のバーフルオロポリエーテルを生成させることができる。

このようにして本発明方法によつて得られるバーフルオロポリエーテルは、そこに含有される活性な酸素として定量される過酸化物結合を利用するにより有用なフッ素系化成品の中間原料として用いることができ、あるいはこの過酸化物結合を化学的または物理的に処理して安定化させた上で、分子量が大きくしかも蒸気圧が低いという性質を利用して、真空ポンプ油、グリースなどとして有效地に使用することができる。

[実施例]

粘度油状物質が得られた。

この油状物質は、無水酢酸とトリクロルトリフルオロエタン中においてヨウ化ナトリウムを酸化してヨウ素を遊離させてるので、分子鎖中に活性酸素を含んでいることが分り、遊離ヨウ素量の滴定から、活性酸素含量は4.67重量%を示した。

また、この油状物質は、塩素-フッ素系溶媒、フッ素系溶媒などに可溶性であり、これをこの種の溶媒(3M社製品Fc-75)に溶解させ、ウベローデ粘度を測定し、その値を極限粘度に外挿することにより、平均分子量が55,600であることが分った。

実施例2

実施例1において、反応温度を-29.6~-24.1℃に、テトラフルオロエチレンの供給を供給量13.39(モル/時間)で1分間づつ26回、2時間の反応時間中に、また $F/V \times E$ の値を 0.6×10^{-1} (モル/時間・m・ワット)にそれぞれ変更して反応を行ない、74.6タの高粘度油状物質を得た。

この油状物質について測定された活性酸素含量

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例1

石英製二重管式のランプハウスを装着した容量6mlのガラス製反応器内に、紫外線ランプ(東芝電材製H-400 PQ; 出力400Wで330nm以下の波長の光を55.6W放射する)を挿入し、このランプとランプハウスとの間にメタノールを入れ、外部冷却器を通じて循環させる。ガラス製反応器には、1,2-ジクロルテトラフルオロエチレンを冷却下に仕込み、ランプハウス内のメタノールを循環させながら、紫外線ランプを点燈する。ランプハウス内のメタノールの温度を5℃に制御し、酸素ガスを、常圧下において1200(ℓ/時間)の供給量で反応系内に供給する。反応系内の温度を測定し、-36.5~-28.7℃の反応温度で、テトラフルオロエチレンを26.78(モル/時間)の供給量で、1分間づつ14回、3時間の反応時間中に供給し、前記定義された $F/V \times E$ の値が 1.2×10^{-1} (モル/時間・m・ワット)となる反応条件下で反応を行なつた。反応終了後、溶媒を濃縮すると、154タの高

は5.02重量%、また平均分子量は25,300であつた。

以上の各実施例での結果は、 $F/V \times E$ の値が 2.5×10^{-1} (モル/時間・m・ワット)以下の操作条件下反応を行なつても、メタノールのフィルター効果によつて、平均分子量が15,000以上のバーフルオロポリエーテルが得られることを示している。

実施例3

実施例1において、メタノールの代りにメタノール-水の容積比等量混合物を用い、反応温度を-45~-31℃に、テトラフルオロエチレンの供給を供給量53.57(モル/時間)で1分間づつ11回、3時間の反応時間中に、また $F/V \times E$ の値を 2.4×10^{-1} (モル/時間・m・ワット)にそれぞれ変更して反応を行ない、206タの油状物質を得た。

この油状物質について測定された活性酸素含量は4.08重量%、また平均分子量は19,400であつた。

この実施例の結果は、水で希釈されたメタノールをフィルターに用いても、高分子量のバーフル

オロポリエーテルが得られることを示している。

実施例4

実施例3において、酸素ガスの代りに供給量600 (ml/時間) の空気を用い、反応温度を-34~-31℃に、テトラフルオロエチレンの供給量を26.78 (モル/時間) で1分間づつ32回、2.5時間の反応時間中に、また $F/V \times E$ の値を 1.2×10^{-1} (モル/時間・ml・ワット) にそれぞれ変更して反応を行ない、168gの油状物質を得た。

この油状物質について測定された活性酸素含量は246重量%、また平均分子量は25,400であった。

この実施例の結果は、不活性ガスで希釈された酸素ガスである空気を用いても、メタノール一水混合物系のフィルターは有効に作用し、酸素ガスを単独で用いた系よりもより低い活性酸素濃度を有する高分子量のパフルオロポリエーテルを与えることを示している。

比較例1

実施例1において、メタノールの代りに蒸留水は1.60重量%であり、また平均分子量は6900であった。

この比較例の結果は、蒸留水をフィルターに用いた場合には、空気を用いても高分子量のパフルオロポリエーテルが得られないことを示している。

比較例3

比較例2において、テトラフルオロエチレンの供給量を53.57 (モル/時間) で1分間づつ14回、2時間の反応時間中に、また $F/V \times E$ の値を 1.6×10^{-1} (モル/時間・ml・ワット) にそれぞれ変更して反応を行ない、グリース状の物質を得た。

このグリース状物質をトリクロルトリフルオロエタンに溶解し、口過後更に濃縮すると、白色の油状物が得られたが、その量は23.3gにすぎなかつた。このことは、前記定義の F/V の値が5以上の条件下で空気を用いて反応を行なうと、テトラフルオロエチレンの単独重合が起ることを示しており、また白色油状物の平均分子量も9600にすぎなかつた。

を用い、反応温度を-37~-27℃に、酸素ガスの流量を600 (ml/時間) に、テトラフルオロエチレンの供給量を13.39 (モル/時間) で1分間づつ20回、4時間の反応時間中に、また $F/V \times E$ の値を 0.4×10^{-1} (モル/時間・ml・ワット) にそれぞれ変更して反応を行ない、171.1gの油状物質を得た。

この油状物質について測定された活性酸素含量は1.9重量%、また平均分子量は4900であった。

この比較例の結果は、実質的にフィルター効果のない蒸留水を用いた場合には、高分子量のパフルオロポリエーテルが得られないことを示している。

比較例2

実施例4において、メタノール一水等量混合物の代りに蒸留水を用い、反応温度を-36~-34℃に、テトラフルオロエチレンの供給を2時間の反応時間中に、また $F/V \times E$ の値を 0.8×10^{-1} (モル/時間・ml・ワット) にそれぞれ変更して反応を行ない、132gの油状物質を得た。

この油状物質について測定された活性酸素含量

以上の結果の要約は、次の表に示される。

表

| 項目 | 実施例 | | | | 比較例 | | |
|-------------------------------|------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 〔反応条件〕 | | | | | | | |
| 温度 (℃) | -36.5 ~-28.7 | -29.6 ~-24.1 | -45 ~-31 | -34 ~-31 | -37 ~-27 | -36 ~-34 | -36 ~-34 |
| フィルター | B | B | O | O | A | A | A |
| TFE供給量 (モル/時間) | 26.78 | 13.39 | 53.57 | 26.78 | 13.39 | 26.78 | 53.57 |
| F/V (モル/ml・時間) | 4.5 | 2.2 | 8.9 | 4.5 | 2.2 | 4.5 | 8.9 |
| $F/V \times E$ (モル/時間・ml・ワット) | 0.12 | 0.06 | 0.24 | 0.12 | 0.04 | 0.08 | 0.16 |
| O_2/TFE 供給量比 | 2 | 2 | 0.25 (0.2) | 1.5 (0.2) | (0.1) | 1 | 1 |
| 空気/TFE 供給量比 | — | — | — | — | — | 1 | 0.5 |
| 〔生成物〕 | | | | | | | |
| 活性酸素含量 (%) | 4.67 | 5.02 | 4.08 | 2.46 | 1.9 | 1.60 | 1.05 |
| 平均分子量 | 55600 | 25300 | 19400 | 25400 | 4900 | 6900 | 9600 |
| 油状物質生成量 (g) | 154 | 74.6 | 206 | 168 | 171.1 | 132 | 23.3 |
| (フィルター) | A : 蒸留水 | | | | | | |
| | B : メタノール | | | | | | |
| | O : メタノール一水等量混合物 | | | | | | |

代理人

弁理士 吉田俊夫